

PATENT
Customer No. 22,852
Attorney Docket No. 07057.0055-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
)
Takuichi ARAI) Group Art Unit: Not Assigned
)
Application No.: Not Assigned) Examiner: Not Assigned
)
Filed: October 22, 2003)
)
For: PROTON CONDUCTIVE)
MEMBRANE AND PRODUCTION)
METHOD THEREOF)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM FOR PRIORITY

Sir:

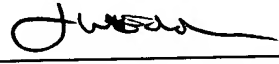
Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicant hereby claims the benefit of the filing date of Japanese Patent Application Number 2002-308885, filed October 23, 2002, for the above-identified United States Patent Application.

In support of Applicant's claim for priority, a certified copy of the priority application is filed herewith.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: October 22, 2003

By: 
James W. Edmondson
Reg. No. 33,871

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年10月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-308885

[ST.10/C]:

[JP2002-308885]

出 願 人

Applicant(s):

トヨタ自動車株式会社

M
TSN02-3178
23-214

2003年 6月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎

出証番号 出証特2003-3044217

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000013339

【提出日】 平成14年10月23日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02
C08J 5/22

【発明の名称】 プロトン伝導膜及びその製造方法

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 荒井 卓一

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代表者】 齋藤 明彦

【代理人】

【識別番号】 100081776

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 宏

【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロトン伝導膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カチオン交換体又はアニオン交換体である層状粘土鉱物粉末と、該層状粘土鉱物粉末間を架橋する $-O-SO_2-O-$ 基からなる架橋構造とを有することを特徴とするプロトン伝導膜。

【請求項 2】 カチオン交換体又はアニオン交換体であり表面に酸点をもつ層状粘土鉱物粉末に、硫酸及び硫酸の金属塩からなる群から選択される 1 以上の化合物である改質剤を作用することで得られることを特徴とするプロトン伝導膜。

【請求項 3】 前記層状粘土鉱物粉末の表面はスルホ基をもつ請求項 1 又は 2 に記載のプロトン伝導膜。

【請求項 4】 前記層状粘土鉱物粉末はアニオン交換体であり、
該層状粘土鉱物粉末の層間に強酸が挿入されている請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のプロトン伝導膜。

【請求項 5】 前記強酸はケイタングステン酸である請求項 4 に記載のプロトン伝導膜。

【請求項 6】 前記層状粘土鉱物粉末間を架橋するリン酸基含有化合物からなる架橋構造を有する請求項 4 又は 5 に記載のプロトン伝導膜。

【請求項 7】 カチオン交換体又はアニオン交換体である層状粘土鉱物粉末と硫酸及び硫酸の金属塩からなる群から選択される 1 以上の化合物である改質剤とを有する展開液を調製する調製工程と、

該展開液を基板上に展開する液膜を製する展開工程と、

該液膜から溶媒を乾燥除去する工程と、を有することを特徴とするプロトン伝導膜の製造方法。

【請求項 8】 前記調製工程は、前記層状粘土鉱物粉末を前記溶媒中に分散し所定 pH に調節する工程と、前記改質剤を添加する工程とをもつ請求項 7 に記載のプロトン伝導膜の製造方法。

【請求項 9】 前記層状粘土鉱物はアニオン交換体であり、

前記調製工程前に、前記層状粘土鉱物粉末を強酸溶液中に浸漬し、該層状粘土

鉱物粉末の層間に該強酸を挿入する挿入工程を有する請求項 7 又は 8 に記載のプロトン伝導膜の製造方法。

【請求項 1 0】 前記強酸はケイタングステン酸である請求項 9 に記載のプロトン伝導膜の製造方法。

【請求項 1 1】 前記強酸溶液は、前記強酸の非水溶媒溶液である請求項 9 又は 1 0 に記載のプロトン伝導膜の製造方法。

【請求項 1 2】 前記改質剤は、リン酸基を有する化合物を含む請求項 9 ～ 1 1 のいずれかに記載のプロトン伝導膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロトン伝導膜及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

固体高分子型燃料電池として実用に耐える電解質材料としては、ナフィオン（商標）を代表とするパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子材料が主流となっている。燃料電池の膜電極複合体（MEA）を構成する電解質には、プロトン伝導性の他に両極の反応ガスのクロスオーバーを防ぐ能力、すなわち、ガスバリア性が必要である。

【 0 0 0 3 】

従来のナフィオンのようなパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子材料はガス透過性が高く、性能低下や耐久性が問題とされている。更に発電中の電解質は湿潤によって高分子鎖間が広がり、ガスバリア性が低下する問題がある。

【 0 0 0 4 】

そこで、本発明者はガスバリア性の高い材料として粘土鉱物を用いた薄膜に着目した。従来の粘土鉱物薄膜としては、アルミニウム骨格を備えた層状粘土鉱物及びリン酸基を有する化合物を含有する展開液を調製し、該展開液を基板上に展開した後、前記基板上の液膜から溶媒を除去する製造方法により製造された層状粘土鉱物薄膜がある（特許文献 1 及び非特許文献 1）。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特開平 5 - 2 5 4 8 2 4 号公報

【非特許文献 1】

M. I s a y a m a Chem. Lett. , 1 2 8 3 (1 9 9 3)

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の層状粘土鉱物薄膜の製造方法で製造される層状粘土鉱物薄膜はイオン交換能（すなわちプロトン伝導性）が低く、燃料電池の電解質膜として利用するには充分でなかった。

【 0 0 0 7 】

本発明は、層状粘土鉱物薄膜からなり、ガスバリア性及びプロトン伝導性に優れたプロトン伝導膜を提供すること、並びにそのようなプロトン伝導膜を製造できるプロトン伝導膜の製造方法を提供することを解決すべき課題とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段及び効果】

上記課題を解決する目的で鋭意研究を行った結果、層状粘土鉱物粉末に対して硫酸由来の架橋構造を形成できることを見出し、以下の発明を行った。

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明のプロトン伝導膜は、カチオン交換体又はアニオン交換体である層状粘土鉱物粉末と、該層状粘土鉱物粉末間を架橋する $-O-SO_2-O-$ 基からなる架橋構造とを有することを特徴とする（請求項 1）。また、本発明のプロトン伝導膜は、カチオン交換体又はアニオン交換体であり表面に酸点をもつ層状粘土鉱物粉末に、硫酸及び硫酸の金属塩からなる群から選択される 1 以上の化合物である改質剤を作用することで得られることを特徴とする（請求項 2）。

【 0 0 1 0 】

つまり、層状粘土鉱物粉末間を架橋するリン酸由来の化合物をより強い酸である硫酸に変更することで、プロトン伝導能を向上させることができる。また、本発明のプロトン伝導膜は、より高いプロトン伝導性をもつ化合物で層状粘土鉱物

粉末間を架橋することにより、プロトン伝導性を担保したまま、ガス透過性を低減することができる。

【0011】

ここで、前記層状粘土鉱物粉末の表面はスルホ基をもつことで、プロトン伝導性が更に向上する（請求項3）。

【0012】

そして、前記層状粘土鉱物粉末がアニオン交換体である場合に、該層状粘土鉱物粉末の層間には強酸が挿入されていることが好ましい（請求項4）。層状粘土鉱物粉末がアニオン交換体であっても、層間に強酸を挿入することでプロトン伝導性を付与することができる。強酸としてはケイタングステン酸を用いることが好ましい（請求項5）。更に、前記層状粘土鉱物粉末がアニオン交換体である場合には、前記層状粘土鉱物粉末間を架橋するリン酸基含有化合物からなる架橋構造を有することができる（請求項6）。

【0013】

更に、上記課題を解決する本発明のプロトン伝導膜の製造方法は、カチオン交換体又はアニオン交換体である層状粘度鉱物粉末と硫酸及び硫酸の金属塩からなる群から選択される1以上の化合物である改質剤とを有する展開液を調製する調製工程と、該展開液を基板上に展開する液膜を製する展開工程と、該液膜から溶媒を乾燥除去する工程と、を有することを特徴とする（請求項7）。

【0014】

つまり、層状粘土鉱物粉末に対して硫酸等で処理することで、プロトン伝導性に優れた硫酸により層状粘土鉱物粉末間を架橋できる。改質剤としては硫酸の他に硫酸の金属塩が使用できる。ここで、改質剤として、硫酸の金属塩、特に強アルカリ由来の金属塩（硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等）を用いると調製される展開液のpHが低下することを抑制でき、層状粘土鉱物粉末の分解が抑制できる。

【0015】

そして、前記調製工程は、前記層状粘土鉱物粉末を前記溶媒中に分散し所定pHに調節する工程と、前記改質剤を添加する工程とをもつことが好ましい（請求

項 8)。層状粘土鉱物粉末は酸により一部分解される虞があるが予め pH を所定 pH に調節することで層状粘土鉱物粉末の分解が抑制できる。

【 0 0 1 6 】

そして、前記層状粘土鉱物がアニオン交換体である場合には、前記調製工程前に、前記層状粘土鉱物粉末を強酸溶液中に浸漬し、該層状粘土鉱物粉末の層間に該強酸を挿入する挿入工程を有することで、アニオン交換体である層状粘土鉱物粉末にもプロトン伝導性を付与できる（請求項 9）。強酸としてはケイタングステン酸が採用できる（請求項 10）。挿入工程における前記強酸溶液は、前記強酸の非水溶媒溶液とすることで、強酸の酸性度を低減できるため層状粘土鉱物粉末の分解が抑制できる（請求項 11）。更に、層状粘土鉱物粉末がアニオン交換体である場合には、前記改質剤として、リン酸基を有する化合物を含むことができる（請求項 12）。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

〔プロトン伝導膜〕

本実施形態のプロトン伝導膜は、層状粘土鉱物粉末を有し、その層状粘土鉱物粉末間を架橋した構造をもつ。層状粘土鉱物粉末は緻密な構造をもつと共に、湿潤によりほとんど膨潤しないのでガスバリア性に優れる。層状粘土鉱物粉末間を密に架橋することで架橋部分のガスバリア性も向上できる。

【 0 0 1 8 】

本プロトン伝導膜の形態は膜状であること以外は特に限定されない。膜の大きさとしては、燃料電池の MEA の大きさによって適正值がある。膜の厚みとしては必要な強度、ガスバリア性が発揮できる限度で薄い方が好ましい。例えば 10 ～ 100 μm 程度である。

【 0 0 1 9 】

層状粘土鉱物粉末を構成する層状粘土鉱物としてはカチオン交換体又はアニオン交換体である。カチオン交換体としては、スメクタイト、カオリナイト、パイロフィライト、パーミキュライト、酸性白土等がある。アニオン交換体としては、ハイドロタルサイト等がある。これらの層状粘土鉱物は酸化アルミニウム等を

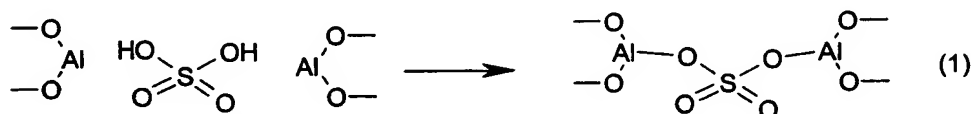
含む層状の基本骨格が幾層にも重なった構造をもつ。層状粘土鉱物粉末の形態・大きさとしては特に限定しないが十分なプロトン伝導性を発揮できるように直径が50nm～2μm程度の円盤状乃至は鱗片状の粉末とすることが好ましい。

【0020】

層状粘土鉱物粉末間を架橋する架橋構造としては $-O-SO_2-O-$ 基がある。 $-O-SO_2-O-$ 基は下式(1)に示すように層状粘土鉱物粉末を硫酸で処理することで形成可能である。

【0021】

【化1】



【0022】

例えば、硫酸及び硫酸の金属塩からなる群から選択される1以上の化合物である改質剤を層状粘土鉱物粉末に作用することで得られる。この場合に層状粘土鉱物粉末の表面は硫酸イオンが反応できる酸点をもつ。具体的には後述するプロトン伝導膜の製造方法で詳述する。

【0023】

そして、層状粘土鉱物粉末の表面はプロトン伝導性向上の目的で、スルホ基をもつことが好ましい。

【0024】

次に、層状粘土鉱物粉末としてアニオン交換体を用いる場合に特有の性状、形態について説明する。アニオン交換体はそのままではプロトン伝導性を発揮することは困難であり、高いプロトン伝導性を付与するには何らかのアニオン性基を導入する必要がある。アニオン交換体を導入するアニオン性基としては強酸が好ましい。例えば、ケイタングステン酸、硫酸、リン酸、ヘテロポリ酸等である。これらの強酸は層状粘土鉱物粉末の層間に挿入できる。層間への強酸の挿入方法は後述するプロトン伝導膜の製造方法で説明する。

【0025】

更に層状粘土鉱物粉末としてアニオン交換体を採用する場合にはそれらの層状粘土鉱物粉末間の架橋にリン酸及び／又はリン酸基含有化合物（亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、リン酸基含有有機物（ $R_{3-n}PO(OH)_n$ ； $n=1$ 又は2）等）を用いることができる。

【 0 0 2 6 】

〔プロトン伝導膜の製造方法〕

本実施形態のプロトン伝導膜の製造方法は調製工程と展開工程と乾燥除去工程と必要に応じて付加されるその他の工程とを有する。本製造方法によって上述のプロトン伝導膜を製造することができる。

【 0 0 2 7 】

（調製工程）

調製工程は展開液を調製する工程である。展開液は後述する展開工程で液膜に展開される。展開液は層状粘土鉱物粉末と硫酸及び硫酸の金属塩からなる群から選択される1以上の化合物である改質剤とを有する。改質剤は層状粘土鉱物粉末間を架橋したり、層状粘土鉱物粉末の表面にプロトン伝導性を付与するイオン交換基を導入したりする作用をもつ化合物である。

【 0 0 2 8 】

層状粘土鉱物粉末としては前述したものと同様である。改質剤としては硫酸そのものよりも硫酸の金属塩を採用することが好ましく、特に強塩基の金属塩である硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等を用いることが好ましい。強酸－強塩基の塩とすることで展開液のpHの低下を抑制でき、展開液中での層状粘土鉱物粉末の分解を防止できる。特に硫酸ナトリウムがコスト及び反応性の点で好ましい。展開液の溶媒としては特に限定されない。例えば水を用いたり、アルコール等の非水溶媒を用いたりできる。

【 0 0 2 9 】

層状粘土鉱物粉末を溶媒中に分散させる量としては特に限定されないが10～100g/L程度が採用できる。改質剤の添加量についても特に限定しないが、アスペクト比が300の層状粘土鉱物粉末では粉末1gに対して1～100ミリモル程度とすることが好ましい。アスペクト比が小さくなると改質剤の添加量は

相対的に多くなり、反対にアスペクト比が大きくなると改質剤の添加量は相対的に少なくなる。層状粘土鉱物の形状は円盤状であり、円盤の外周部で改質剤と反応・架橋するからである。改質剤の添加量をこの範囲内とすることで層状粘土鉱物粉末間を十分に架橋できると共に、改質剤による層状粘土鉱物粉末への悪影響を最小限に止めることができる。なお、層状粘土鉱物におけるアスペクト比は層状粘土鉱物粉末の形状を円盤としたときに（アスペクト比）＝（円盤の直径）÷（円盤の厚み）である。

【 0 0 3 0 】

そして、層状粘土鉱物のアスペクト比が 3 0 0 の層状粘土鉱物粉末 1 g に対して改質剤の添加量を 1 ～ 1 0 0 ミリモル程度の添加量とすると、層状粘土鉱物粉末表面に存する酸点よりも改質剤の量が僅かに過剰となり、層状粘土鉱物粉末表面にスルホ基を導入できる。

【 0 0 3 1 】

更に調製工程は、pH 調節工程と改質剤添加工程とをもつことができる。pH 調節工程は溶媒中に層状粘土鉱物粉末を分散させた後に pH を所定 pH に調節する工程である。所定 pH とはアルカリ性、好ましくは 8 ～ 1 2 程度、より好ましくは 1 0 程度である。

【 0 0 3 2 】

所定 pH に調節することで層状粘土鉱物粉末中の不純物（シリカガラス等）を除去したり、後に添加する改質剤による層状粘土鉱物粉末への悪影響を抑制できる。pH の調節方法は特に限定しない。例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ性物質を溶解した溶液（例えば水溶液）を添加することで達成できる。

【 0 0 3 3 】

改質剤添加工程によって、溶液の pH を所定 pH に調節した後に改質剤を添加することで改質剤の添加による pH の低下が抑制できる。

【 0 0 3 4 】

（展開工程）

本工程では展開液を基板上に展開することで液膜を形成する。形成する液膜の

厚さは、展開液中に含まれる層状粘土鉱物粉末の濃度を考慮して、最終的に必要なプロトン伝導膜の厚みが得られるように決定される。展開液を展開する基板の材質は特に限定しない。例えば、ガラス、石英、プラスチック（ポリスチレン、PTFE、ポリエチレン等）、グラファイト、セラミックス、ステンレスが採用できる。

【 0 0 3 5 】

（乾燥除去工程）

本工程では液膜を形成した展開液中の溶媒を乾燥除去することで層状粘土鉱物粉末間を架橋させる反応を進行させる工程である。

【 0 0 3 6 】

層状粘土鉱物粉末が改質剤により架橋される反応は、上式（１）で示されるように、層状粘土鉱物粉末の粒子表面に存する酸点（式（１）ではA 1の部分であり、特に具体的構造は示さない）に硫酸イオンとして作用して両者の間を架橋する。従って、式（１）の硫酸は他の硫酸塩に置き換え可能である。また、架橋される部位として式（１）ではA 1の部分を示したがその他の部位でも反応しうる。

【 0 0 3 7 】

プロトン伝導膜を安定に形成するために、溶媒を乾燥除去する速度は遅いことが好ましい。例えば、展開液の溶媒として水を用いる場合には室温～60℃程度で24～72時間程度乾燥させることで性状の安定したプロトン伝導膜を製造できる。その後、層状粘土鉱物粉末間の架橋反応をより確実に進行させ、確実な薄膜を得るために25℃、相対湿度50%の雰囲気下で3日間程度乾燥した後に、60℃で3～12時間乾燥させることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

（その他の工程）

本製造方法が適用される層状粘土鉱物粉末がアニオン交換体である場合には、前述の調製工程前に、層状粘土鉱物粉末を強酸溶液中に浸漬する浸漬工程をもつことが好ましい。層状粘土鉱物粉末を強酸中に浸漬することにより層間に強酸を挿入できる。挿入された強酸によりアニオン交換体である層状粘土鉱物粉末であ

っても十分なプロトン伝導性を発揮させることができる。

【 0 0 3 9 】

好ましい強酸としては、ケイタングステン酸、硫酸、リン酸が例示できる。これらの強酸を層状粘土鉱物粉末の層間に挿入する際に酸による層状粘土鉱物粉末への悪影響を抑制するために、強酸溶液に用いる溶媒を非水溶媒として強酸の酸性度を低下させることが好ましい。例えば、好ましい非水溶媒としてはエタノール、メタノール等のアルコールが例示できる。層状粘土鉱物粉末を強酸溶液中に浸漬した後は適正な溶媒にて洗浄することで可溶物（強酸の残り等）を除去できる。

【 0 0 4 0 】

更に、層状粘土鉱物粉末としてアニオン交換体を採用する場合には改質剤としてリン酸及び／又はリン酸基含有化合物を採用できる。

【 0 0 4 1 】

【実施例】

〔合成例 1 ～ 3〕

超純水 2 5 m L 中に層状粘土鉱物粉末としてのスメクタイトを 0 . 2 5 g 添加し、超音波ホモジナイザにより分散させ均一な懸濁液を得た。この懸濁液を攪拌しながら、3 % 水酸化ナトリウム水溶液により所定 p H (p H 1 0) に調節した (p H 調節工程) 。所定 p H で 1 時間攪拌し層状粘土鉱物粉末の不純物を除去した。その後、改質剤としての硫酸ナトリウムの水溶液 { 0 . 0 1 M (合成例 1) 、 0 . 0 3 M (合成例 2) 、 0 . 0 5 M (合成例 3) } を 2 5 m L 添加し (改質剤添加工程) 、展開液とした (調製工程) 。

【 0 0 4 2 】

この展開液を親水性メンブランフィルタ (P T F E 製、径 4 7 m m) 上に展開した後に (展開工程) 、 4 8 時間、室温で乾燥した。その後、 6 0 ° C で 3 時間加熱処理を行い反応を完全に進行させた (乾燥除去工程) 。これを純水にて十分に洗浄した後、乾燥することで直径 4 7 m m 、厚み 5 0 μ m のプロトン伝導膜が得られた。

【 0 0 4 3 】

〔合成例 4 ～ 6〕

7 0℃で 2 4 時間乾燥処理を行ったケイタングステン酸 1 g を無水エタノール 1. 6 g に溶解させた溶液中に、ハイドロタルサイト 0. 2 g を超音波ホモジナイザにより分散させて均一な懸濁液を得た。この懸濁液を 7 日間常温で静置した（浸漬工程）。

【0 0 4 4】

その後、沈殿物を多量の無水エタノールで洗浄し、余分なケイタングステン酸を除去した後、7 0℃で 2 4 時間乾燥した。得られた粉末を、改質剤としてのオルトリン酸の水溶液 { 0. 0 1 M（合成例 4）、0. 0 3 M（合成例 5）、0. 0 5 M（合成例 6）} を 2 5 m L 中に添加し、超音波ホモジナイザにより分散して均一な懸濁液とし展開液とした（調製工程）。

【0 0 4 5】

この展開液を親水性メンブランフィルタ（P T F E 製、径 4 7 m m）上に展開した後に（展開工程）、7 日間、常温で乾燥した（乾燥除去工程）。これを純水にて十分に洗浄した後、乾燥することで直径 4 7 m m、厚み 5 0 μ m のプロトン伝導膜が得られた。2 5℃、相対湿度 5 0 % の雰囲気下で 3 日間乾燥した。その後、6 0℃で 3 ～ 1 2 時間乾燥させて膜を形成した。

【0 0 4 6】

〔水素透過係数の測定〕

J I S K 7 1 2 6 に基づいて、等圧法にて水素透過係数を算出した。セル透過面積は ϕ 2 0 m m とし、測定温度は室温とした。具体的にはセル温度 8 0℃、ガス流量 3 0 0 m L / 分、一方極に水素、他方極にアルゴンに圧力 2 気圧で供給した。供給ガスの湿度は相対湿度 9 0 % 及び 0 % の間で切り替えた。それぞれの相対湿度においてアルゴンを流した側の極に透過した水素の量をガスクロマトグラフ法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0 0 4 7】

〔プロトン伝導度の測定〕

プロトン伝導度は交流インピーダンス法にて測定した。具体的には恒温恒湿（温度 8 0℃、相対湿度は表中に記載）に調節した槽内において白金電極にて膜厚

方向に狭持して、4 端子法にて測定した。交流の周波数は範囲は 1 0 k H z ~ 5 0 M H z とした。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

	硫酸Na	オルトリン酸	水素透過係数($\times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$)		プロトン伝導度($\times 10^{-3} \text{ S/cm}$)	
			DRY(0RH%)	WET(90RH%)	DRY(30RH%)	WET(90RH%)
合成例1	0.01M	-	8.0	2.8 $\times 10$	1.2	9.0
合成例2	0.03M	-	1.8	8.2	1.4	1.2 $\times 10$
合成例3	0.05M	-	7.9	2.7 $\times 10$	1.5	1.4 $\times 10$
合成例4	-	0.01M	7.3	4.0 $\times 10$	8.3	4.6 $\times 10$
合成例5	-	0.03M	3.8	3.3 $\times 10$	1.3 $\times 10$	5.6 $\times 10$
合成例6	-	0.05M	2.1	1.4 $\times 10$	6.6	2.2 $\times 10$
ナフイオン	-	-	1.7 $\times 10$	8.5 $\times 10^3$	1.8 $\times 10$	8.7 $\times 10$

【0 0 4 9】

表 1 から明らかなように、水素透過係数は硫酸ナトリウム及びオルトリン酸の添加量に関わらず乾燥条件と湿潤条件とで大きな変化は認められなかった（多くても 1 0 倍以下の変化）。それに対してナフィオンは乾燥条件から湿潤条件になると 4 0 0 倍以上、水素透過性が増加した。本実施例のプロトン伝導膜は水分による膨潤が小さいことが推測でき、湿潤によって分子間の距離が広がらないので水素の透過係数も増加しないものと考えられる。

【 0 0 5 0 】

なお、合成例 1 ～ 3 において硫酸ナトリウム溶液の濃度が 0 . 0 3 M である合成例 2 が最も水素透過係数が低い結果となった。これは硫酸ナトリウムの添加量が層状粘土鉱物粉末に存する酸点の数との関係で架橋が生起しやすい量であったと考えられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスバリア性及びプロトン伝導性に優れたプロトン伝導膜の提供。

【解決手段】 カチオン交換体又はアニオン交換体である層状粘土鉱物粉末と、該層状粘土鉱物粉末間を架橋する $-O-SO_2-O-$ 基からなる架橋構造とを有することを特徴とする。また、カチオン交換体又はアニオン交換体であり、表面に酸点をもつ層状粘土鉱物粉末に硫酸及び硫酸の金属塩からなる群から選択される1以上の化合物である改質剤を作用することで得られることを特徴とする。つまり、層状粘土鉱物粉末間を架橋するリン酸由来の化合物をより強い酸である硫酸に変更することで、プロトン伝導能を向上させることができる。また、本発明のプロトン伝導膜は、層状粘土鉱物粉末をプロトン伝導性をもつ化合物で架橋することで、プロトン伝導性を担保したまま、ガス透過性を低減することができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社